

牡蛎壳的开发利用

广西钦州学院海洋学院 苗建银 赵海培 李超柱 陈艳辉 方怀义

牡蛎是世界著名而常见的贝类,我国牡蛎产量占世界首位。目前我国对牡蛎的开发主要是加工其可食用部分,大量贝壳则作为垃圾被丢弃。这些废弃的贝壳中残留的有机物在长期堆放过程中腐败发臭,危害居民生活,对环境造成严重污染。

一、牡蛎壳的构造及物质组成

1. 牡蛎壳的构造 牡蛎壳由有机质通过生物矿化调节形成。牡蛎壳基本结构分为三层:外层是厚度极薄的硬化蛋白角质层;中间为钙质纤维交织,呈叶片状结构且存在天然气孔的棱柱层;内层为珍珠层。

2. 牡蛎壳的物质组成 牡蛎壳由无机质和有机质两部分组成。无机质部分以碳酸钙为主,占牡蛎壳质量90%以上,其中钙元素占 $(39.78 \pm 0.23)\%$,此外还含有铜、铁、锌、锰、锶等20多种微量元素。牡蛎壳的有机成分约占牡蛎壳质量的3%~5%,含有甘氨酸、胱氨酸、蛋氨酸等17种氨基酸。贝壳

的有机质部分又分为可溶性有机质和不溶性有机质,其含量随贝壳种类和生长期不同而异,一般占贝壳干质量的0.01%~10%,其中可溶性有机质含量更少,占0.03%~5%。

二、牡蛎壳的开发利用价值

1. 在医疗保健领域的应用

制备活性离子钙。人们将以离子态被人体吸收的钙元素叫做活性钙,目前,以牡蛎壳为原料制备活性离子钙成为国内外钙保健品开发的热点,如“龙牡冲剂”“盖天力”等。其制备方法目前主要采用高温煅烧牡蛎壳或高温电解法。研究表明,复

方牡蛎合剂在动物体内的吸收利用及在治疗佝偻病等方面均优于西药及其他补钙剂。作为药物载体。牡蛎壳主要由棱柱层构成,由于其特殊的叶片状物理构造及牡蛎壳中含有大量2~10微米的微孔结构和生物活性的氨基多糖及特性蛋白,若经处理可产生多种不同功能孔穴结构,使其具有较强的吸附能力、包接功能和催化分解等作用。因



此,国外学者称牡蛎壳是21世纪最具魅力的生物材料改良剂,拥有广

水中漂洗1次,除去肠衣表面附着的浮油、盐汁及其他污物,然后挂在竹竿上沥干。经漂洗沥干后的湿肠可在日光下暴晒2~3天。如果采用烘房烘肠,温度应控制在45~50℃,经3小时后,上下调挂1次,再升温至50~55℃,24~48小时后,肠身干燥,肠衣透明起皱,色泽红润,即为烘制完成。烘好后的香肠应晾挂在通风干燥处慢慢冷却,经10~30天即可成熟,产生浓香味。

成熟后的香肠即可收集贮存,一般在10℃以下的条件下可贮存1~3个月,用木箱或塑料袋包装,在

-8℃的冷库内可保存1年以上。

八、流行色拉香肠

特点:外表灰白有皱,内部呈棕红色,风味浓郁,咸甜适宜,鲜嫩可口、微辣,流行国内外市场。

1. 配方 优质牛肉肉泥30公斤、猪瘦肉30公斤、猪五花肉40公斤、精盐1.25公斤、硝酸钠25克、胡椒粒65克、色拉米香料500克、磷酸盐400克、味精100克、鲜蒜100克。

2. 加工方法 前一天将猪瘦肉、五花肉(按3:7比例)切成小块,放入零下18℃冷库冻起来。

将牛肉肉泥进入搅拌机中搅拌,然后将猪瘦肉倒入慢速搅拌几圈,随后加入五花肉继续慢速搅拌,同时加入食盐、硝酸钠和其他配料,搅拌均匀后灌入直径为45~60毫米的纤维肠衣。灌制后按每根45厘米长用细绳扎紧分节。将香肠放入温度为12~14℃、湿度为80%~100%的室内24小时,再在55℃下干燥30~50分钟,然后在60℃下烟熏至金黄色。将烟熏后的香肠放在75~80℃的水上蒸煮,蒸煮至肠体中心温度70℃即可。如颜色不够,可再次烟熏。

泛的应用空间。苗艳丽等研制出具有多微孔吸附特性的牡蛎壳粉和羧甲基纤维素钠为复合药物载体的阿司匹林胃漂浮片,并考察了其体外释药特性和体外漂浮性能。李泳等以牡蛎壳粉为载体对邻苯二甲醛消毒剂及维生素C和维生素E的抗氧化包合作用进行了研究,结果显示药物具有较好的缓释作用和较高利用率。用牡蛎壳制备骨替代仿生材料。牡蛎壳的形成与珊瑚的形成及人体内骨盐沉积有高度相似性,这为将资源丰富的牡蛎壳开发成为具有良好性能的骨组织工程修复材料提供了理论上的依据。同时,骨生物材料应用于临床的最基本条件是对人体无害,生物相容性好,并且有较高的物理强度。研究发现,将牡蛎壳作为生物材料植入小鼠体内没有任何不良反应,体外试验证实,处理过的牡蛎壳具有良好的生物材料活性。将牡蛎壳粉、消旋聚乳酸按一定比例复合,采用热致相分离法,制备多孔复合人工骨材料,其孔隙率、孔径、生物力学强度、体外降解性能可满足骨替代材料的要求。其他医疗保健作用。牡蛎壳作为传统的中药材,用作镇惊药,临床治疗心神不宁、头晕、心悸、目眩、失眠、遗精、盗汗等多种病症。近些年研究发现,牡蛎壳内层含有丰富的碳酸钙、角蛋白及24种对美容有益的元素,如锌、铁、铜、镁、硒、锗等,同时从牡蛎中提取出蚝胶,它不仅可修复视网膜及伤痕,而且在美容及整形手术中具有特殊功效。以牡蛎壳为主加入黄芪、太子参、陈皮等多味中药制成的复方牡蛎合剂,经儿科临床应用证明,具有补气健脾、生肌敛汗和益肾壮骨之功效。最新研究发现,从牡蛎壳中提取的糖蛋白消除羟基自由基的能力远远超过维生素C,同时还能有效去除超氧阴离子。

2. 在农业领域的应用 用

牡蛎壳制备土壤调理剂。在农业生产中大量使用化肥和农药而造成土壤酸性、板结,使土壤品质下降,这已成为全球农业生产中存在的突出问题。以牡蛎壳粉制成土壤调理剂,可使土壤具有保水性、保肥性和透气性,改善土壤物理结构,促进土壤微生物繁殖,促进作物对土壤养分吸收,从而达到增产、改善品质的目的。研究发现,将细微牡蛎壳粉与污水处理厂所得污泥按一定比例混合后作为土壤调理剂,有利于土壤中蚯蚓大量繁殖,进而改善土壤品质。将牡蛎壳粉添加土壤后发现,土壤的理化、微生物特性得到明显改善,并使洋白菜产量大幅提高。以牡蛎壳制备天然缓释肥料和钙质肥料。我国化肥当季利用率中,氮为30%~35%、磷为10%~25%、钾为35%~50%,肥料利用率低的主要原因是淋溶损失。牡蛎壳含有丰富的天然多孔表面,是物质附着的理想载体,用牡蛎壳粉制备的氮肥具有缓释作用,可以起到延长肥料养分释放时间,提高肥料利用率的效果,且十分适用于做酸性土壤的肥料。化肥的长期使用使土壤板结酸化,以碱性牡蛎壳粉作为钙质补充肥料,可以起到很好的增产作用。

3. 在轻工业领域的应用 用牡蛎壳制备食品防腐剂和保鲜剂。近年来研究发现,多数海洋贝类的贝壳经高温煅烧后,有明显的防腐作用。其中以牡蛎壳煅烧物的防腐作用最强,明显优于分析纯氧化钙。在传统豆腐酿制中加入0.05%~0.1%的牡蛎壳粉后,豆腐口感和硬度得到提高,并且货架期延长2天。在朝鲜泡菜生产中加入0.5%的牡蛎壳粉后,对其pH、微生物数量、乳酸含量等指标产生影响,最终可以明显提高泡菜的酸味,脆口性和货架期。牡蛎壳含有大量碳酸钙和部分甲壳素,其中甲壳素脱乙酰基后形成的壳聚糖具有很强的

杀菌能力,能够有效抑制意大利青霉、黑曲霉、匍枝根霉的生长,在香蕉、猕猴桃等水果贮藏过程中具有很好的保鲜作用。日本成功地从海洋生物中提取出天然防霉剂系列产品,其中最简单的是以牡蛎壳为主体的防霉剂,其成本相对较低,无毒副作用,安全可靠。用牡蛎壳制备水泥添加剂和涂料添加剂。牡蛎壳含有95%的碳酸钙,而普通石灰石中的含量为80%,因此,牡蛎壳可以替代石灰石烧制贝壳水泥。在长期高强度混凝土中加入10%牡蛎壳粉后,对混凝土的长期强度不会产生影响,同时可以显著提高混凝土的抗冻融性和抗水渗透性能。在气候潮湿的沿海地区,墙壁涂料发霉是常见问题之一,在涂料中添加牡蛎壳粉可以显著防止涂料长霉。用于污水净化处理。牡蛎壳内部具有为数众多的互相连通的孔道,经处理可产生多种不同功能的孔穴结构,使其具有较强的吸附能力、交换能力和催化分解等作用,能够很好地吸附肥料和药物中的有效成分,同时能作为良好的吸附剂处理污水。将牡蛎壳粉碎成0.6~1.3毫米的微粒后,制成过滤介质对生活污水处理,不但可以高效去除水中总磷(99.7%),同时可以有效去除水中生化需氧量和总氮含量,可以在三级污水处理系统中作为良好的污物吸附剂。破碎后的牡蛎壳还可以有效去除有机物富集的沉积物中氢硫化物含量。其他方面。牡蛎壳还被用作阻燃塑料材料、吸附澄清剂、饲料配料等。另外,牡蛎壳可溶性有机质中的贝壳特异性蛋白——聚天冬氨酸,作为阻垢剂特别适用于抑制冷却水、锅炉水及反渗透膜处理。国外近来将之作为新型环境友好型阻垢剂、洗衣粉分散剂、钻井液降黏剂及金属切削液、化肥添加剂、生物材料等加以研究。■